

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SE Patent Application No. 8904337-6

Translation from Swedish of the specification

5

A method to prevent light induced yellowing of ligneous pulp or paper, for example of newsprint made of chemi-mechanical pulp or mechanical pulp

10 The present invention concerns a method to prevent light induced yellowing of ligneous pulp and paper.

Background:

15 Paper made of ligneous pulp yellows. Thermally induced yellowing is mainly avoided by using sulphite, which reacts with formed quinones or by using complex forming compounds like DTPA, which bounds heavy metals (published by G. Gellerstedt et al Sv Pappt 1983, R157).

20 Ligneous pulp yellows even due to exposing to light, i.e. light induced yellowing occurs. Any acceptable solution to this problem has been found although the background of the chemical mechanism responsible for the phenomenon has been partly clarified. Light exposing causes absorption of photo energy in the lignin located chemical species, which further reacts forming coloured substances like quinones. Eliminating of light absorbing substances like carbonyl groups and double bonds by reducing the pulp results in very good light stability of the paper/pulp (published by S. Lin et al Tappi sept 1970, vol53, no 9, 25 1675).

30 Light absorbance can be reduced but not totally prevented by adding UV filtering material in a stock or in a paper. According to previous by coating a web with a titanium oxide or zinc oxide containing pigment provides a certain improvement in the light stability (a good summary of the prior art is given by J. Gratzl, Das Papier, 1985, 10 A, v14).

Description:

The present invention is based on the observation that calcium oxalate has an unexpected

capability to prevent light induced yellowing. The yellowing can be remarkably reduced by adding calcium oxalate in the stock or by applying calcium oxalate containing pigment on the paper.

5 We can only speculate about the mechanism but with reference to the theory presented above the effect is formed by an unusually advantageous combination of the following effects:

- 10 1. Calcium oxalate like other oxalates has a bleaching capability against formed coloured substances like quinone compounds.
2. Simultaneously, calcium oxalate reflects light since the compound forms a white precipitate.
- 15 3. Oxalates like diketone compounds act possibly as UV light absorbing agents in the same way as ketones but with the property that the photon excited triplet states can get relaxed without formation of radicals, which is characteristic for the reaction route of normal ketones.
- 20 4. Many oxalates are only slightly soluble or act as complexing agents, and thus the use of oxalic acid or oxalate reduces free heavy metal ion content in pulp, which generally is advantageous for a reduction of the yellowing.

Newsprint is a large bulk product and the above method based on the use of oxalates is the
25 sole realistic method of preventing and reducing yellowing. This is because both calcium and oxalic acid are formed in large amounts in forest industry processes. Calcium is formed for instance in a lime sludge reburning kiln and oxalic acid can be produced with high yield, around 16 %, from black liquor via heating it with alkaline. Furthermore, oxalic acid is formed in the sulphite process and it is provided as a concentrate. All above mentioned
30 domestic oxalic acid sources can be exploited either by providing oxalic acid separator or by precipitating oxalic acid with lime or lime sludge and liquefying oxalic acid.

Example:

Chemimechanical CTMP pulp (yield 90 %) was stirred with calcium chloride and oxalic acid at pH 1.5. Calcium oxalate forms white precipitate in the mixture and on the fibres. Pulp is filtered in a wire funnel and brightness was measured on an opaque sheet after
 5 varying light exposition periods. The above described processing causes remarkable reduction in the yellowing rate. After two hours light exposition the brightness of the samples with added calcium chloride and oxalate decreased only from 68 to 66, whereas the brightness of the samples without the mentioned added chemicals decreased to 56.

10 Claims:

1. A method for reducing light induced yellowing of ligneous pulp, preferably chemi-mechanical or mechanical pulp, or ligneous paper made of these by adding calcium oxalate in a stock or by applying calcium oxalate containing pigment on the web.
- 15 2. The method according to Claim 1, characterized in that calcium oxalate is formed in situ in the stock by blending it with calcium salt or oxide and oxalic acid. In particular oxalic acid is added first in this blending.
3. The method according to Claim 1 or 2, characterized in that a mixture of
 20 calcium oxalate and another calcium salt, preferably calcium carbonate, is added in the stock or in the coating pigment.
4. The method according to any of the preceding claims, characterized in that an oxalate containing liquid flow from a sulphate or a sulphite factory is utilised in producing
 25 calcium oxalate or in producing in situ calcium oxalate in the stock.

Abstract:

A method of reducing yellowing of ligneous pulp or paper by adding calcium oxalate in a stock or by coating a web with a calcium oxalate containing pigment.

8904337-6 D21H 17/12

SVERIGE (A) ALLMÄNT TILLGÄNGLIG

(22) ANS DAT 89-12-22 (21) ANS NR 8904337-6
ROTEL 335
(51) KLASS D21H 17/12
(41) OFF DAT 91-06-23 (74) OMBUD

(71) SÖKANDE BERTIL CARNÖ
161 34 BROMMA SE

(72) UPPFINNARE SÖK

(30) PRIORITETSUPPGIFTER

(54) BENÄMNING FÖRFARANDE ATT MINSKA ELLER FÖRHINDRA LJUSINDUCERAD
EFTERGULNING HOS LIGNINHALTIG PAPPERSMASSA, FÖRETRÄDESVIS,
MEKANISK ELLER KEMIMEKANISK MASSA ELLER LIGNINHALTIGT PAPP

(57) SAMMANDRAG

Metod att förhindra eller minska eftergulning av ligninhaltig massa eller papper framställd därav genom tillsats av Kalciumoxalat till massamålden eller genom bestrykning av pappersbanan med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

Liberty

Metod att förhindra ljusinducerad eftergulning av
ligninhaltig massa eller ligninhaltigt papper, tex
tidningspapper, företrädesvis framställd av bla kemi-
mekanisk eller mekanisk pappersmassa.

Föreliggande uppfinning avser förfarande att motverka ljusinducerad eftergulning av ligninhaltigt massa eller papper.

Bakgrund:

Papper framställd av ligninhaltig massa eftergulnar. Värmeinducerad eftergulning kan till stor del förhindras genom tillsats av sulfit som reagerar med bildade kinoner eller genom tillsats av en komplexbindare tex DTPA, som komplexbinder tungmetaller. (Detta finns beskrivet av G Gellerstedt et al Sv Pappt 1983, R157).

Papper innehållande ligninhaltig massa eftergulnar även genom inverkan av ljus, sk ljusinducerad eftergulning. Detta problem har inte fått någon tillfredställande lösning trots att de bakomliggande kemiska mekanismerna till en del får anses klarlagda. Ljusbelysning leder till att fotoenergin tas upp av kemiska grupper speciellt lokaliserade i ligninet, som i sin tur reagerar vidare under bildande av färgade substanser, bla kinoner. Eliminering av ljusabsorberande grupper som karbonylgrupper och dubbelbindningar genom reduktion av massan medför en mycket god ljusstabilisering av papperet/massan. (Detta finns beskrivet av tex S. Lin et al Tappi sept 1970, vol 53, no 9, 1675).

Ljusabsorptionen kan även minskas men ej helt förhindras genom att till massamålden eller till papperet tillsätta ett UV filtrerande ämne. Bestrykning av pappersbanan med pigment innehållande tex Titandioxid eller Zinkoxid ger av denna anledning en viss förbättring av ljusstabiliteten. (En bra sammanfattning av dagens kunskande ges av J. Gratzl, Das Papier, 1985, heft 10 A, v14)

Patentbeskrivning:

Föreliggande uppfinning baseras på upptakten av att Kalciumoxalat har en mycket oväntad förmåga att förhindra ljusinducerad eftergulning. Eftergulningen kan minskas väsentligt genom tillsats av Kalciumoxalat till massamålden eller genom bestrykning av papperet med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

Mekanismen kan man enbart spekulera om men med hänvisning till ovan genomgången teori består effekten av en ovanligt gynnsam kombination av följande effekter

1. Kalciumoxalat liksom andra oxalater har troligen en blekande förmåga för bildade färgade strukturer, tex kinonstrukturer
2. Kalciumoxalat har samtidigt en förmåga att reflektera ljus

genom att föreningen utgör en vit fällning

3. Oxalater, som är en diketonstruktur, fungerar troligen som ljusabsorbatorer för UV ljus på samma sätt som enkelketoner men med egenskapen att det fotoexiterade triplettillståndet har förmåga att återgå till grundtillståndet utan att bilda radikaler, något som utmärker vanliga ketoners reaktionsmönster.

lat

4. Många oxalater är svårslösliga eller fungerar som komplexbindare och tillsats av oxalsyra eller oxalat minskar därför halten av fria tungmetalljoner i massan vilket allmänt är gynnsamt för en minskad eftergulning.

Tidningspapper är en stor bulkprodukt och det föreslagna förfarandet med oxalat är den enda realistiska metoden att förhindra eller minska eftergulning. Både Kalcium och oxalsyra finns nämligen att tillgå i stora mängder inom skogsindustriella processer. Kalk kan tex fås från mesaugnen och oxalsyra kan framställas i högt utbyte, ca 16 % från svartlut genom uppvärmning med alkali. Vidare bildas oxalsyra i sulfitprocessen och kan återfinnas bla i kondensat. Alla dessa interna oxalsyrakällor kan utnyttjas för antingen framställning av oxalsyran separat eller genom framställning av Kalciumoxalat genom en utfällningsreaktion med kalk eller mesa och vätskeströmmen innehållande oxalsyra.

Exempel:

Kemimekanisk CTMP massa (utbyte 90%) slås upp tillsammans med kalciumklorid och oxalsyra vid pH 1.5. Kalciumoxalat faller ut som en vit fällning inuti och på fibrerna. Massan avvattnas på en viraträtt och ljusheten mätes på opaka ark efter olika bestrålningsstider. Behandlingen medför en väsentlig minskning i eftergulingshastigheten. Ljusheten har efter 2 timmars bestrålning enbart sjunkit till 66 från utgångsvärdet 68 för behandlade prover medan ljusheten för obehandlat prov (referensprov) fallit ända ned till ljusheten 56.

Patentkrav:

1. Förfarande att minska ljusinducerad eftergulning hos ligninhaltig massa, företrädesvis kemimekanisk eller mekanisk massa, eller ligninhaltigt papper framställd av denna genom att kalciumoxalat tillsättes till pappersmassamälden eller genom att Kalciumoxalat påföres pappersbanan genom bestrykning med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

2. Förfarande enligt patentkrav 1 kännetecknat av att Kalciumoxalat bildas in situ i massamälden genom blandning av ett Kalciumsalt eller oxid och oxalsyra. Oxalsyran tillsättes lämpligen först vid denna blandning.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 och 2 kännetecknat av att en blandning mellan Kalciumoxalat och annat Kalciumsalt, företrädesvis Kalciumkarbonat, användes i massamälden eller i bestrykningspigmentet.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, 2 och 3 kännetecknat av att en vätskeström från en sulfat eller sulfitfabrik innehållande oxalat användes för framställning av Kalciumoxalat eller in situ framställning av kalciumoxalat i pappersmassamälden.

Sammandrag:

Metod att förhindra eller minska eftergulning av ligninhaltig massa eller papper framställd därav genom tillsats av Kalciumoxalat till massamälden eller genom bestrykning av pappersbanan med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.